

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-152301

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

C22C 45/02

(21)Application number : 11-330699 (71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD  
INOUE AKIHISA

(22)Date of filing : 19.11.1999 (72)Inventor : CHIN HORYU  
KOSHIBA HISATO  
INOUE AKIHISA

## (54) SOFT MAGNETIC GLASSY ALLOY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a soft magnetic glassy alloy having soft magnetism at room temperature and excellent in workability.

**SOLUTION:** A soft magnetic glassy alloy, where the temperature interval  $\Delta T_x$  of supercooled liquid represented by equation  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (where  $T_x$  and  $T_g$  are initial crystallization temperature and glass transition temperature, respectively) is  $\geq 20$  K and which is represented by compositional formula  $(Fe_{1-a}Q_a)_{100-x-y-z-v-w}M_xGayPzCvBw$  (wherein, element Q is either or both of Co and Ni; element M is one or more elements among Nb, Zr, Mo, Cr, V, W, Ta, Hf and Ti; x, y, z, v and w showing composition ratio satisfy, in atomic percentage,  $0.5 \leq x \leq 15$ ,  $0.5 \leq y \leq 8$ ,  $z \leq 15$ ,  $v \leq 7$  and  $2 \leq w \leq 10$ , respectively; and (a) stands for 0 to 0.15) is adopted.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 20.12.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

54

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-152301  
(P2001-152301A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 2 C 45/02

識別記号

F I

C 2 2 C 45/02

テ-マコード\* (参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-330699

(22) 出願日

平成11年11月19日 (1999. 11. 19)

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(72) 発明者 沈 宝龍

東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプス電気株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟磁性金属ガラス合金

(57) 【要約】

【課題】 室温で軟磁性を有するとともに、加工性に優れた軟磁性金属ガラス合金を提供する。

【解決手段】  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が 20 K 以上であって、

(F e<sub>1-a</sub>Q<sub>a</sub>)<sub>100-x-y-z-v-w</sub>M<sub>x</sub>G a<sub>y</sub>P<sub>z</sub>C<sub>v</sub>B<sub>w</sub> の組成式で表される軟磁性金属ガラス合金を採用する。ただし、元素QはCo、Niのいずれか一方または両方であり、元素MはNb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上の元素であり、組成比を示すx、y、z、v、wは原子%で、0.5原子% ≤ x ≤ 15原子%、0.5原子% ≤ y ≤ 8原子%、z ≤ 15原子%、v ≤ 7原子%、2原子% ≤ w ≤ 10原子%であり、aは0 ≤ a ≤ 0.15である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が 20 K 以上であって、下記の組成式で表されるものであることを特徴とする軟磁性金属ガラス合金。

$(Fe_{1-a}Q_a)_{100-x-y-z-v-w}M_xGa_yP_zC_vB_w$   
ただし、元素  $Q$  は  $Co$ 、 $Ni$  のいずれか一方または両方であり、元素  $M$  は  $Nb$ 、 $Zr$ 、 $Mo$ 、 $Cr$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Ta$ 、 $Hf$ 、 $Ti$  のうちの 1 種以上の元素であり、組成比を示す  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$  は原子%で、 $0.5 \text{ 原子}\% \leq x \leq 15 \text{ 原子}\%$ 、 $0.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 8 \text{ 原子}\%$ 、 $z \leq 15 \text{ 原子}\%$ 、 $v \leq 7 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq w \leq 10 \text{ 原子}\%$  であり、 $a$  は  $0 \leq a \leq 0.15$  である。

【請求項2】 前記の組成比を示す  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$  が原子%で、 $2 \text{ 原子}\% \leq x \leq 12 \text{ 原子}\%$ 、 $0.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 4 \text{ 原子}\%$ 、 $5 \text{ 原子}\% \leq z \leq 12 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq v \leq 7 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq w \leq 10 \text{ 原子}\%$  であることを特徴とする請求項1記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項3】  $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が 20 K 以上であって、下記の組成式で表されるものであることを特徴とする軟磁性金属ガラス合金。

$(Fe_{1-a}Q_a)_{100-x-y-z-v-w-t}M_xGa_yP_zC_vB_wS_t$   
ただし、元素  $Q$  は  $Co$ 、 $Ni$  のいずれか一方または両方であり、元素  $M$  は  $Nb$ 、 $Zr$ 、 $Mo$ 、 $Cr$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Ta$ 、 $Hf$ 、 $Ti$  のうちの 1 種以上の元素であり、組成比を示す  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$ 、 $t$  は原子%で、 $0.5 \text{ 原子}\% \leq x \leq 15 \text{ 原子}\%$ 、 $0.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 8 \text{ 原子}\%$ 、 $z \leq 15 \text{ 原子}\%$ 、 $v \leq 7 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq w \leq 10 \text{ 原子}\%$ 、 $t \leq 15 \text{ 原子}\%$  であり、 $a$  は  $0 \leq a \leq 0.15$  である。

【請求項4】 前記の組成比を示す  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$  が原子%で、 $2 \text{ 原子}\% \leq x \leq 12 \text{ 原子}\%$ 、 $0.5 \text{ 原子}\% \leq y \leq 4 \text{ 原子}\%$ 、 $5 \text{ 原子}\% \leq z \leq 12 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq v \leq 7 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq w \leq 10 \text{ 原子}\%$ 、 $0.5 \text{ 原子}\% \leq t \leq 15 \text{ 原子}\%$  であることを特徴とする請求項3記載の軟磁性金属ガラス合金。

【請求項5】 前記元素  $M$  は、 $Nb$ 、 $Zr$ 、 $Mo$ 、 $Cr$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Ta$ 、 $Hf$ 、 $Ti$  のうちの 1 種以上、3 種以下の元素であることを特徴とする請求項1または請求項3に記載の軟磁性金属ガラス合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、軟磁性金属ガラス合金に関するもので、優れた磁気特性を有するとともに加工性に優れた軟磁性金属ガラス合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から多元素合金のある種のもの、結晶化の前の過冷却液体の状態においてある広い温度領域を有し、これらは、金属ガラス合金 (glassy alloy) を構成するものとして知られている。そして、この種の金属ガラス合金は、従来公知の液体急冷法で製造したアモルファス合金の薄帯に比べてはるかに厚いバルク状の合金となることも知られている。例えば従来、このような金属ガラス合金として、 $Ln-Al-TM$ 、 $Mg-Ln-TM$ 、 $Zr-Al-TM$ 、 $Hf-Al-TM$ 、 $Ti-Zr-B$ 、 $e-TM$  (ただし  $Ln$  は希土類元素、 $TM$  は遷移金属を示す。) 系等の組成のものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来知られているこれらの金属ガラス合金は、いずれも、室温において磁性を持つことはなく、この点において磁性材料として見た場合に工業的には大きな制約があった。従って従来から、室温で磁性を有する金属ガラス合金の研究開発が進められていた。

【0004】 ここで各種の組成の合金において、過冷却液体状態を示すとしても、これらの過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$ 、即ち、結晶化開始温度 ( $T_x$ ) と、ガラス遷移温度 ( $T_g$ ) との差、即ち、( $T_x - T_g$ ) の値は一般に小さく、現実的には、金属ガラス形成能に乏しく、実用性のないものであることを考慮すると、前記の通りの広い過冷却液体の温度領域を持ち、冷却によって金属ガラスを構成することのできる合金の存在は、従来公知のアモルファス合金の薄帯としての厚さの制約を克服可能なことから、冶金学的には大いに注目されるものである。しかしながら、実用面で言えば、室温での磁性を持たない従来の金属ガラス合金は工業的な価値は高いものではなかった。

【0005】 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、室温で軟磁性を有するとともに、加工性に優れた軟磁性金属ガラス合金を提供することを目的とする。

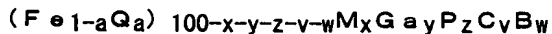
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明の軟磁性金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す。) の式で表される過冷却液体の温度間隔  $\Delta T_x$  が 20 K 以上であることを特徴とする。

【0007】 この軟磁性金属ガラス合金は、 $Fe$  以外の他の金属元素と半金属元素とを含有してなることを特徴とする。前記半金属元素は  $P$ 、 $C$ 、 $B$  及び  $Ge$  のうちの少なくとも 1 種以上であることが好ましい。また、前記半金属元素は  $P$ 、 $C$ 、 $B$  及び  $Ge$  のうちの少なくとも 1 種以上および  $Si$  であっても良い。更に前記の他の金属元素は、 $Nb$ 、 $Zr$ 、 $Mo$ 、 $Cr$ 、 $Co$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Ta$ 、 $Hf$ 、 $Ti$  のうちの 1 種以上の元素であることが好ましい。

【0008】かかる軟磁性金属ガラス合金によれば、Feと、上記の半金属元素と、上記のFe以外の金属元素を含有してなるので、20K以上、組成によっては40K以上の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を有し、軟磁気特性に優れ、かつ高い加工性を発現させることができる。

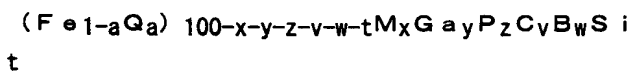
【0009】特に本発明の軟磁性金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし $T_x$ は結晶化開始温度、 $T_g$ はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が20K以上であって、下記の組成式で表されるものが好ましい。



ただし、元素QはCo、Niのいずれか一方または両方であり、元素MはNb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上の元素であり、組成比を示すx、y、z、v、wは原子%で、 $0.5\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 8\text{原子}\%$ 、 $z \leq 15\text{原子}\%$ 、 $v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ であり、aは $0 \leq a \leq 0.15$ である。

【0010】前記の組成比を示すx、y、z、v、wは原子%で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 12\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 4\text{原子}\%$ 、 $5\text{原子}\% \leq z \leq 12\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ であつてもよい。また前記の組成比を示すx、y、z、v、wは原子%で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 12\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 4\text{原子}\%$ 、 $7\text{原子}\% \leq z \leq 12\text{原子}\%$ 、 $5\text{原子}\% \leq v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ でもよい。

【0011】また本発明の軟磁性金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし $T_x$ は結晶化開始温度、 $T_g$ はガラス遷移温度を示す。）の式で表される過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が20K以上であつて、下記の組成式で表されるものであつてもよい。



ただし、元素QはCo、Niのいずれか一方または両方であり、元素MはNb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上の元素であり、組成比を示すx、y、z、v、w、tは原子%で、 $0.5\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 8\text{原子}\%$ 、 $z \leq 15\text{原子}\%$ 、 $v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ 、 $t \leq 15\text{原子}\%$ であり、aは $0 \leq a \leq 0.15$ である。

【0012】前記の組成比を示すx、y、z、v、wは原子%で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 12\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 4\text{原子}\%$ 、 $5\text{原子}\% \leq z \leq 12\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq t \leq 15\text{原子}\%$ でもよい。また前記の組成比を示すx、y、z、v、wは原子%で、 $2\text{原子}\% \leq x \leq 12\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 4\text{原子}\%$ 、 $7\text{原子}\% \leq z \leq 12\text{原子}\%$ 、 $5\text{原子}\% \leq v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq t \leq 4\text{原子}\%$ でもよい。

【0013】また、前記元素Mは、Nb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上、3種以下の元素であることがより好ましい。

【0014】更に本発明の軟磁性金属ガラス合金は、伸び率が20%以上であることが好ましい。

【0015】上記の組成からなる本発明の軟磁性金属ガラス合金によれば、20K以上、組成によっては40K以上の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を有し、軟磁気特性に優れるとともに、高い加工性を発現させることができる。特に、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、従来のFe-Si-B系の非晶質軟磁性合金に比べて大きな伸び率を示すので、優れた加工性を発現することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。従来からFe系の合金として、Fe-P-C系、Fe-P-B系、Fe-Ni-Si-B系等の組成のものがガラス遷移を起こすものとして知られているが、これらの合金の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ はいずれも25K以下と極めて小さく、実際に金属ガラス合金として構成することはできない。

【0017】これに対して、本発明に係る軟磁性金属ガラス合金は、この過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が、20K以上、組成によっては40K~60K以上という顕著な温度間隔を有し、これまでの知見から知られるFe基合金からは全く予期されないものである。しかも、軟磁性についても室温で優れた特性を有する本発明に係る軟磁性金属ガラス合金は、これまでの知見に見られない全く新規なもので、これまでアモルファス合金が薄帯としてしか実現できなかったのに対し、バルク状のものが得られ、遥かに実用性に優れたものとなる。また本発明の軟磁性金属ガラス合金は、従来のFe-Si-B系の非晶質軟磁性合金に比べて極めて大きな塑性変形を示し、優れた加工性を発現するものである。

【0018】上記の金属ガラス合金の一例として、Feを主成分とし、他の金属と半金属とを含有したものを挙げることができる。半金属元素としては、P、B、C、Gaのうちの少なくとも1種以上の元素が用いられる。また半金属元素としては、P、B、C、Ga、Siのうちの少なくとも1種以上のものであつても良い。他の金属としては、Nb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上のものが好適に用いられる。特に他の金属として、Nb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上、3種以下のものがより好適に用いられる。

【0019】より具体的には以下の組成式で表される軟磁性金属ガラス合金を例示できる。即ち、組成式が、

$(Fe_{1-a}Q_a)_{100-x-y-z-v-w}M_xGa_yP_zC_vB_w$ で表され、元素QがCo、Niのいずれか一方または両方であり、前記元素MがNb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上の元素であり、組成比

を示す $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$ が原子%で、 $0.5$ 原子% $\leq x \leq 15$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq y \leq 8$ 原子%、 $z \leq 15$ 原子%、 $v \leq 7$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq w \leq 10$ 原子%であり、 $a$ が $0 \leq a \leq 0.15$ の合金である。上記の組成式で示される元素の他に、不可避不純物が含有されていても良い。

【0020】また、組成比を示す $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$ が、 $2$ 原子% $\leq x \leq 12$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq y \leq 4$ 原子%、 $5$ 原子% $\leq z \leq 12$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq v \leq 7$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq w \leq 10$ 原子%の範囲であっても良い。更に、前記の組成比を示す $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$ が、 $2$ 原子% $\leq x \leq 12$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq y \leq 4$ 原子%、 $7$ 原子% $\leq z \leq 12$ 原子%、 $5$ 原子% $\leq v \leq 7$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq w \leq 10$ 原子%の範囲であっても良い。

【0021】Feは、磁性を担う元素であって本発明の軟磁性金属ガラス合金に必須の元素である。また、Feの一部をCo、Niのいずれか一方または両方の元素Qで置換しても良い。元素Qの組成比 $a$ が $0 \leq a \leq 0.15$ の範囲であれば、 $20$ K以上の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が得られる。Ga、P、C、Bに例示される半金属元素は、Feと同様に軟磁性金属ガラス合金に必須の元素であり、これらの元素を上記の組成の範囲内で添加することにより、軟磁性金属ガラス合金の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を $20$ K以上にすることができる。これらの半金属の組成比が上記組成範囲より低いと、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を $20$ K以上にできなくなるので好ましくなく、これらの半金属の組成比が上記組成範囲を越えると、軟磁気特性が低下するので好ましくない。

【0022】また、Nb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上である元素Mを添加すると、軟磁性金属ガラス合金の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ がより大きくなり、軟磁気特性も向上する。元素Mの組成比 $x$ は $0.5$ 原子%以上 $15$ 原子%以下であることが好ましく、 $2.0$ 原子%以上 $12$ 原子%以下であることがより好ましい。元素Mの組成比 $x$ が $0.5$ 原子%未満では、添加した効果が明瞭に見られないので好ましくなく、元素Mの組成比 $x$ が $15$ 原子%を越えると、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が小さくなるとともに、飽和磁化が低下するので好ましくない。また軟磁性金属ガラス合金には、元素Mとして例示したNb、Zr、Mo、Cr、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上3種以下の元素を添加することがより好ましい。軟磁性金属ガラス合金に添加する元素Mの種類が3種を越えると、軟磁性金属ガラス合金自体が脆くなるので好ましくない。

【0023】次の具体例としては、以下の組成式で表される軟磁性金属ガラス合金を例示できる。即ち、組成式が、 $(Fe_{1-a}Q_a)_{100-x-y-z-v-w-t}M_xGa_yP_zC_vB_wSi_t$ で表され、元素QがCo、Niのいずれか一方または両方であり、前記元素MがNb、Zr、Mo、C

r、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上の元素であり、組成比を示す $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$ 、 $t$ は原子%で、 $0.5$ 原子% $\leq x \leq 15$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq y \leq 8$ 原子%、 $z \leq 15$ 原子%、 $v \leq 7$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq w \leq 10$ 原子%、 $t \leq 15$ 原子%であり、 $a$ は $0 \leq a \leq 0.15$ である。上記の組成式で示される元素の他に、不可避不純物が含有されていても良い。

【0024】また、組成比を示す $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$ が、 $2$ 原子% $\leq x \leq 12$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq y \leq 4$ 原子%、 $5$ 原子% $\leq z \leq 12$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq v \leq 7$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq w \leq 10$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq t \leq 15$ 原子%の範囲であっても良い。更に前記の組成比を示す $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $v$ 、 $w$ が、 $2$ 原子% $\leq x \leq 12$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq y \leq 4$ 原子%、 $7$ 原子% $\leq z \leq 12$ 原子%、 $5$ 原子% $\leq v \leq 7$ 原子%、 $2$ 原子% $\leq w \leq 10$ 原子%、 $0.5$ 原子% $\leq t \leq 4$ 原子%でもよい。

【0025】Ga、P、C、B及びSiに例示される半金属元素は、軟磁性金属ガラス合金に必須の元素であり、これらの元素を上記の組成の範囲内で添加することにより、軟磁性金属ガラス合金の過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を $20$ K以上にすることができる。これらの半金属の組成比が上記組成範囲より低いと、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を $20$ K以上にできなくなるので好ましくなく、これらの半金属の組成比が上記組成範囲を越えると、軟磁気特性が低下するので好ましくない。

【0026】Siの組成比 $t$ が多すぎると過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が消滅するので $15\%$ 以下が好ましい。特にSiの組成比 $t$ が原子%で $0.5 \sim 4\%$ であることが、より大きな過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が得られる点で好ましい。

【0027】また、元素Mを添加すると、上記と同様に過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ がより大きくなり、軟磁気特性も向上する。元素Mの組成比 $x$ は上記と同様な理由から $0.5$ 原子%以上 $15$ 原子%以下であることが好ましく、 $2$ 原子%以上 $12$ 原子%以下であることがより好ましい。また、軟磁性金属ガラス合金に添加する元素Mの種類が3種を越えると、軟磁性金属ガラス合金自体が脆くなるので好ましくない。

【0028】これらのいずれの場合の組成においても、本発明においては、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ は、 $20$ K以上あるいは $35$ K以上、組成によっては $40 \sim 50$ K以上が得られる。

【0029】本発明に係る軟磁性金属ガラス合金は、溶製してから鑄造法により、あるいは単ロールもしくは双ロールによる急冷法によって、さらには液中紡糸法や溶液抽出法によって、あるいは高圧ガス噴霧法によって、バルク状、リボン状、線状体、粉末等の種々の形状として製造される。これらの製造方法によって、従来公知のアモルファス合金の場合に比べて10倍以上の厚さと径の大きさの軟磁性金属ガラス合金を得ることができる。

【0030】これらの方法により得られた前記の組成の軟磁性金属ガラス合金は、室温において磁性を有し、また、熱処理により、より良好な磁性を示す。このため、優れたSoft magnetic特性（軟磁気特性）を有する材料として各種の応用に有用なものとなる。なお、製造方法について付言すると、合金の組成、そして製造のための手段と製品の大きさ、形状等によって、好適な冷却速度が決まるが、通常は $1 \sim 10^4 \text{ K/s}$ 程度の範囲を目安とすることができる。そして、実際には、ガラス相 (glassy phase) に、結晶相としての $\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}$ 、 $\text{Fe}_3\text{P}$ 等の相が析出するかどうかを確認することで決めることができる。

【0031】

【実施例】 $\text{Fe}$ 及び $\text{Ga}$ と、 $\text{Fe-C}$ 合金、 $\text{Fe-P}$ 合金、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{B}$ 及び $\text{Si}$ を原料としてそれぞれ所定量秤量し、減圧 $\text{Ar}$ 雰囲気下においてこれらの原料を高周波誘導加熱装置で溶解し、種々の組成のインゴットを作製した。このインゴットをるつぼ内に入れて溶解し、減圧 $\text{Ar}$ 雰囲気下でるつぼのノズルから回転しているロールに溶湯を吹き出して急冷する単ロール法により、幅1mm、厚さ $18 \mu\text{m}$ の試料1～10の軟磁性金属ガラス合金の薄帯を得た。また、比較例として、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{9}\text{B}_{13}$ なる組成の試料11の非晶質軟磁性合金の薄帯を製造した。

【0032】得られた軟磁性金属ガラス合金の薄帯の組成を表1及び表2に示す。また、試料4～8の軟磁性金属ガラス合金について、X線回折法により結晶構造の解析を行った。結果を図1及び図2に示す。更に、試料1～10の軟磁性金属ガラス合金について、DSC測定 (Differential scanning calorimetry: 示差走査熱量測定) を行った。結果を図3～図6と、表1及び表2とに示す。

【0033】図1及び図2から明らかなように、例えば、試料4～8の軟磁性金属ガラス合金の薄帯のX線回折パターンはブロードなパターンを示しており、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、非晶質相を主体とする組織を有していることがわかる。尚、その他の試料についても同様な結果が得られた。また、図3～図6から明らかなように、試料1～10の軟磁性金属ガラス合金のDSC

C曲線には、 $720 \sim 760 \text{ K}$ 付近にガラス遷移による曲線のシフト (ガラス遷移温度 $T_g$ ) が認められ、 $780 \sim 810 \text{ K}$ 付近に結晶化による発熱 (結晶化開始温度 $T_x$ ) が観察される。表1にはそれぞれの試料のガラス遷移温度 $T_g$ 、結晶化開始温度 $T_x$ 、及び過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ を示す。このように、試料1～10の軟磁性金属ガラス合金の薄帯には、結晶化温度 $T_x$ 以下の広い温度領域で過冷却液体域が存在し、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ で示される値が大きく、この系の組成の合金が高いアモルファス形成能を有することがわかる。

【0034】次に、VSM及びB-Hループトレーサを用いて、試料1～10の軟磁性金属ガラス合金及び試料11の非晶質軟磁性合金の飽和磁化 ( $I_r$ ) 及び保磁力 ( $H_c$ ) を測定した。結果を表1に示す。表1より、M元素 ( $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Cr}$ ) の組成比が高くなるにつれて飽和磁化 ( $I_r$ ) が低下する傾向があるが、それでも試料1～10の軟磁性金属ガラス合金は優れた軟磁気特性を示していることが分かる。

【0035】次に、各試料のビッカース硬度及び伸び率を測定した。ビッカース硬度は、荷重 $0.245 \text{ N}$  ( $25 \text{ gf}$ ) の条件で測定した。伸び率は、昇温速度 $40 \text{ K/min.}$ 、荷重 $38 \text{ MPa}$ の条件で、長さ6mm、幅 $0.7 \sim 0.8 \text{ mm}$ 、厚さ $20 \sim 30 \mu\text{m}$ の試験片を用いて測定した。結果をそれぞれ表2に示す。また、試料4及び試料11の伸び率の測定結果を、図7及び図8にそれぞれ示す。

【0036】表2より、ビッカース硬度については、いずれの試料も700以上の値を示しており、かなり高硬度であることがわかる。また伸び率については、特に試料4の伸び率が140%を示しており、これは比較例である試料11の伸び率の100倍以上の伸び率である。また、図7より、試料11の軟磁性金属ガラス合金は、 $750 \text{ K}$ を超えた付近から急激な伸びを示している。従って試料1～10の軟磁性金属ガラス合金は、従来の $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ なる組成の非晶質軟磁性合金と同等ないしそれ以上の硬度を有すると同時に高い伸び率を有しており、優れた加工性を有していることがわかる。

【0037】

【表1】

試料No.	組成	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	ΔT <sub>x</sub> (K)
1	Fe <sub>74</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	726	779	53
2	Fe <sub>74</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	727	782	55
3	Fe <sub>72</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	732	794	62
4	Fe <sub>70</sub> Nb <sub>1</sub> Mo <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	734	794	60
5	Fe <sub>70</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	740	795	55
6	Fe <sub>68</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	742	807	65
7	Fe <sub>66</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	746	805	59
8	Fe <sub>64</sub> Nb <sub>4</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	757	809	52
9	Fe <sub>68</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	737	798	61
10	Fe <sub>58</sub> Co <sub>10</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	746	792	46
11	Fe <sub>78</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>13</sub>	—	823	—

【0038】

【表2】

試料No.	組成	飽和磁化 I <sub>s</sub> (T)	保磁力 H <sub>c</sub> (A/m)	ビッカース 硬度	伸び率 (%)
1	Fe <sub>74</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.98	1.5	730	—
2	Fe <sub>74</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.92	2.4	748	—
3	Fe <sub>72</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.86	—	725	—
4	Fe <sub>70</sub> Nb <sub>1</sub> Mo <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.84	2.8	772	—
5	Fe <sub>70</sub> Nb <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.82	1.7	764	140
6	Fe <sub>68</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.73	2	717	—
7	Fe <sub>66</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.63	4.8	753	—
8	Fe <sub>64</sub> Nb <sub>4</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>4</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.5	4	728	—
9	Fe <sub>68</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.82	2.4	742	—
10	Fe <sub>58</sub> Co <sub>10</sub> Nb <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>12</sub> C <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	0.73	8	715	—
11	Fe <sub>78</sub> Si <sub>9</sub> B <sub>13</sub>	1.56	3.5	725	1.4

【0039】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ の式で表される過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が20K以上の、 $(Fe_{1-a}Q_a)_{100-x-y-z-v-w}M_xGa_yP_zC_vB_w$ の組成式（元素QはCo、Niのいずれか一方または両方であり、元素MはNb、Zr、Mo、Cr、Co、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上の元素であり、 $0.5\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 8\text{原子}\%$ 、 $z \leq 15\text{原子}\%$ 、 $v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ であり、 $a$ は $0 \leq a \leq 0.15$ である）で表されるものであり、軟磁気特性に優れるとともに、高い加工性を発現させることができる。特に、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、従来のFe-Si-B系の非晶質軟磁性合金と同等若しくはそれ以上の硬度を示すとともに、従来の非晶質軟磁性合金よりもはるかに伸び率が高く、優れた加工性を発現することができる。

【0040】また本発明の軟磁性金属ガラス合金は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ の式で表される過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ が20K以上の、 $(Fe_{1-a}Q_a)_{100-x-y-z-v-w-t}M_xGa_yP_zC_vB_wSi_t$ の組成式（元素QはCo、Niのいずれか一方または両方であり、元素MはNb、Zr、

Mo、Cr、Co、V、W、Ta、Hf、Tiのうちの1種以上の元素であり、 $0.5\text{原子}\% \leq x \leq 15\text{原子}\%$ 、 $0.5\text{原子}\% \leq y \leq 8\text{原子}\%$ 、 $z \leq 15\text{原子}\%$ 、 $v \leq 7\text{原子}\%$ 、 $2\text{原子}\% \leq w \leq 10\text{原子}\%$ 、 $t \leq 15\text{原子}\%$ であり、 $a$ は $0 \leq a \leq 0.15$ である）で表されるものであり、軟磁気特性に優れるとともに、高い加工性を発現させることができる。

【0041】特に、本発明の軟磁性金属ガラス合金は、従来のFe-Si-B系の非晶質軟磁性合金と同等若しくはそれ以上の硬度を示すとともに、従来の非晶質軟磁性合金よりもはるかに伸び率が高く、優れた加工性を発現することができる。また、Siが添加されているので、過冷却液体の温度間隔 $\Delta T_x$ をより大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 試料4～5のX線回折測定の結果を示す図である。

【図2】 試料6～8のX線回折測定の結果を示す図である。

【図3】 試料1～3のDSC測定の結果を示す図である。

【図4】 試料4～5のDSC測定の結果を示す図で

ある。

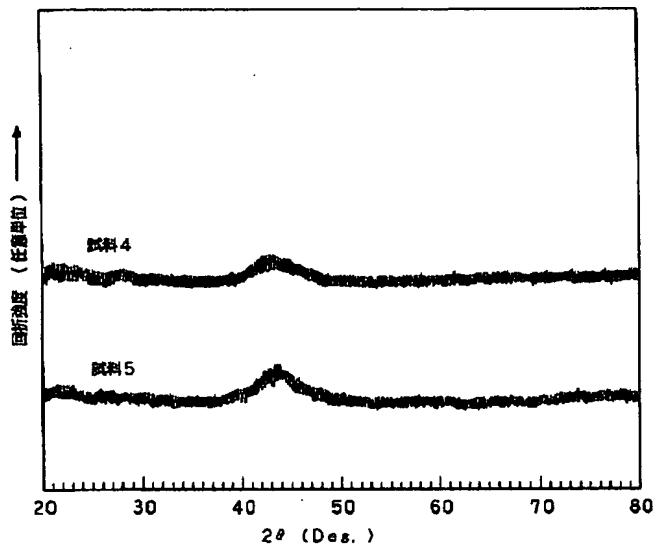
【図5】 試料6～8のDSC測定の結果を示す図である。

【図6】 試料9～10のDSC測定の結果を示す図である。

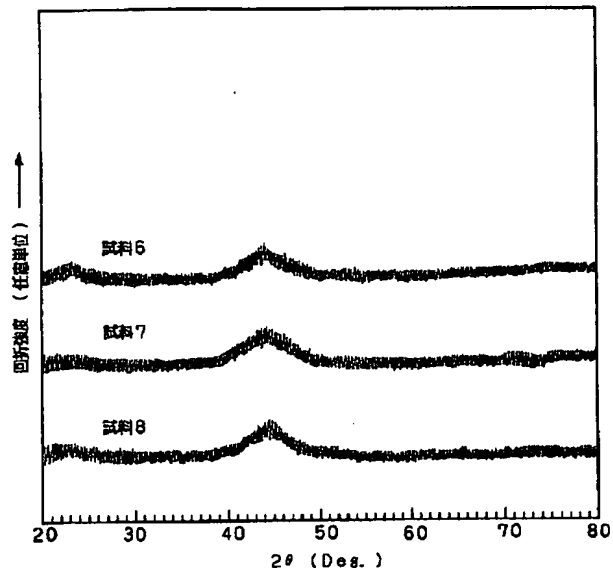
【図7】 試料4の伸び率と温度との関係を示す図である。

【図8】 試料11の伸び率と温度との関係を示す図である。

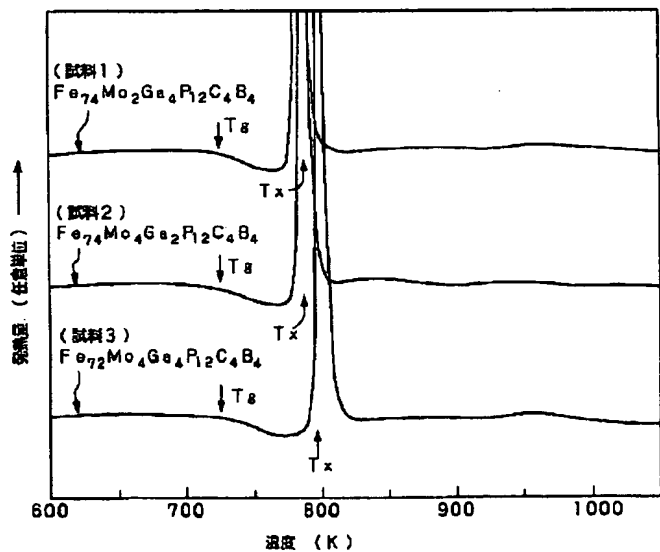
【図1】



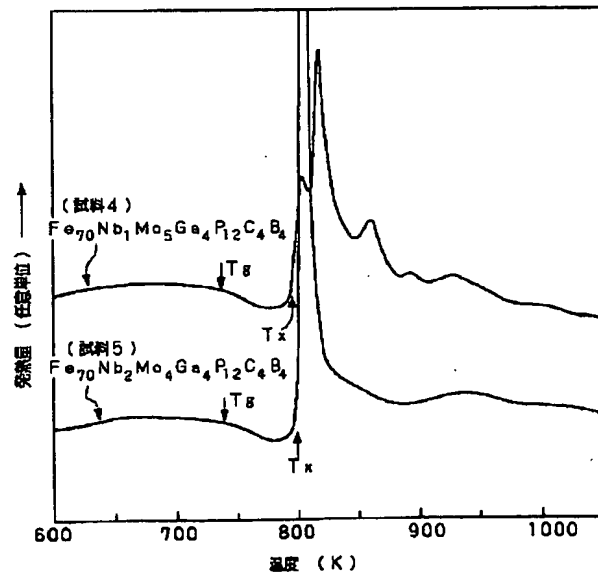
【図2】



【図3】

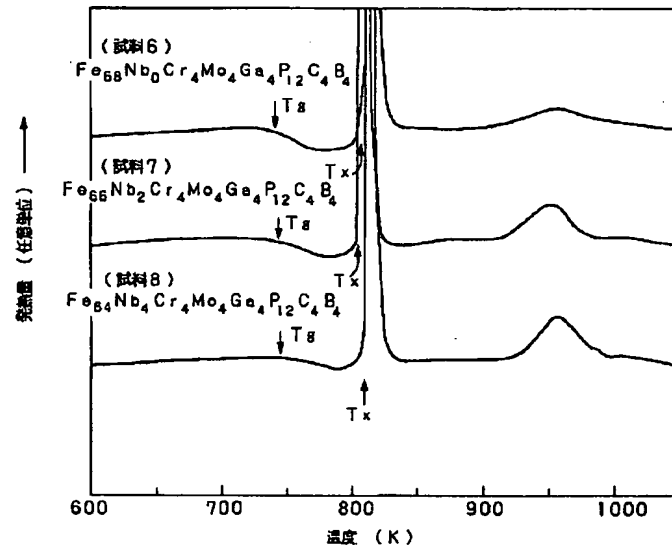


【図4】

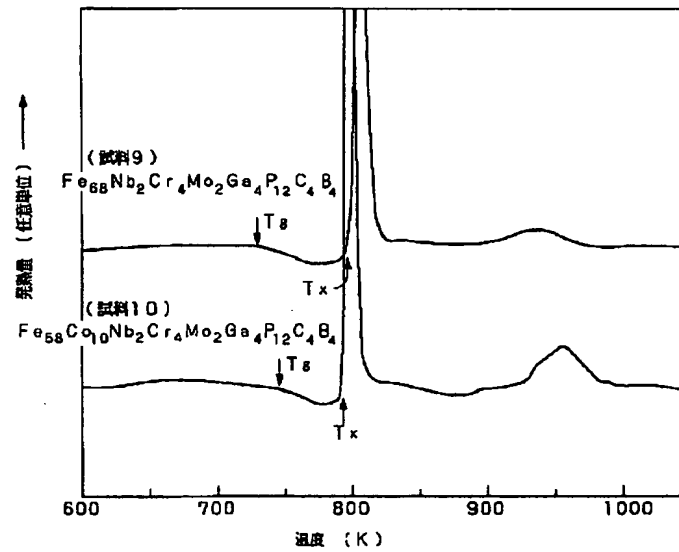




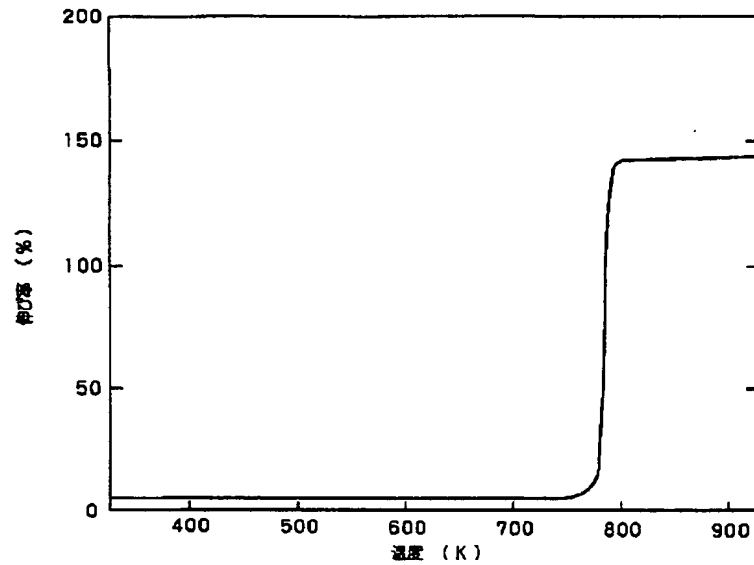
【図5】



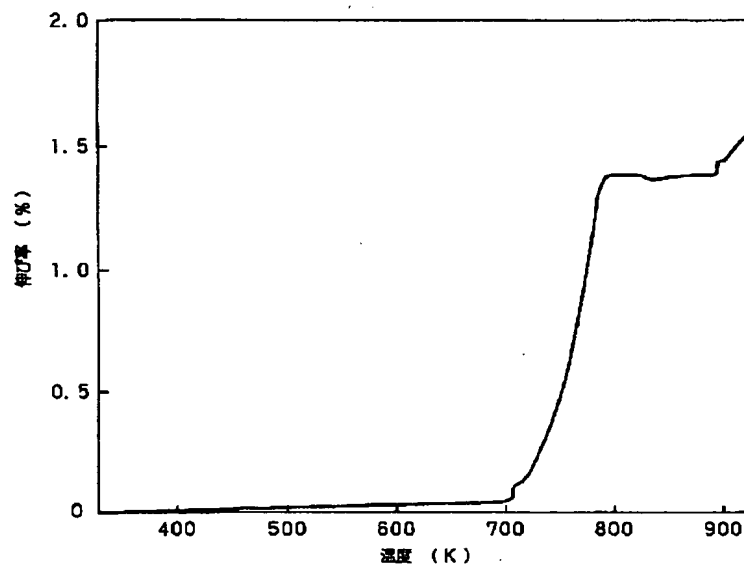
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 小柴 寿人  
東京都大田区雷谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内

(72)発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806